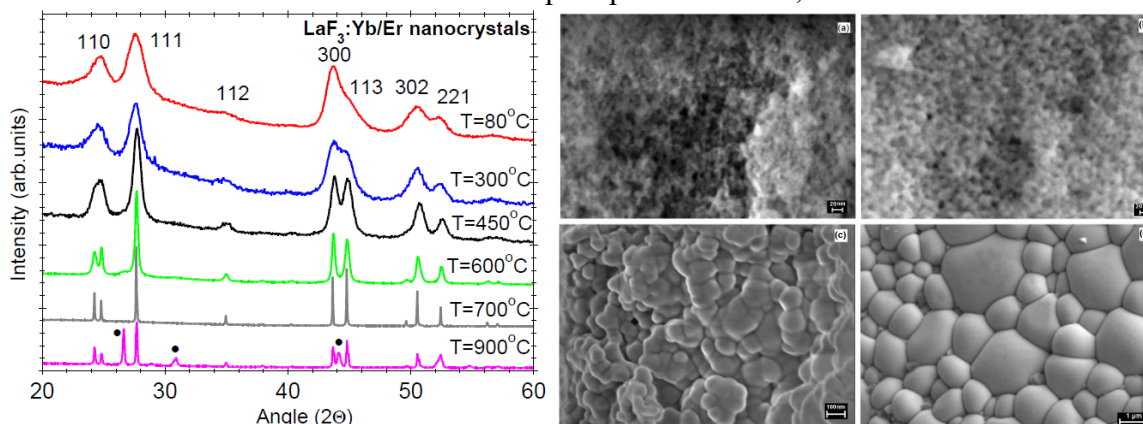


## Titlu Faza: **Proprietățile luminescente și magnetice ale materialelor nanostructurate multifuncționale dopate cu pământuri rare**

Obiectivul : sinteza și caracterizarea materialelor nanostructurate multifuncționale dopate cu pământuri rare cu proprietăți luminescente și magnetice pentru posibile aplicații în imagistica medicală.

Pentru prepararea luminoforilor **LaF<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>(4%)/Er<sup>3+</sup>(1%)** și **CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>(8%)** sub formă de pulbere fină nanocristalină s-a folosit metoda precipitării chimice, urmată de calcinare la 400°C.



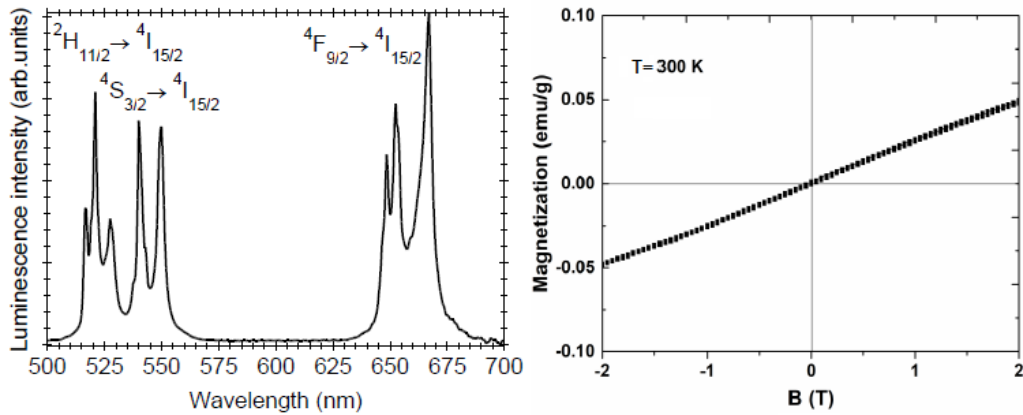
**Figura 1** Difractogramele (XRD) (stânga) și imagini de microscopie SEM (dreapta)

Difractogramele înregistrate pe pulberii uscate nanocristaline de LaF<sub>3</sub>:Yb / Er calcinate la diferite temperaturi (Fig. 1 stânga) au arătat formarea fazei nanocristaline de LaF<sub>3</sub> și apariția fazei LaOF la 900°C. Din analiza SEM (Fig.1 dreapta) s-a observat o dependență a dimensiunilor nanocristalelor de temperatură, slabă până la 450°C (10-15nm), urmată de o creștere accentuată (dimensiuni de microni), pentru 700°C. Procesul de creștere a fost descris pe baza modelului de creștere de tip Ostwald, în care particulele mai mari cresc în detrimentul particulelor mai mici. Spectrele XPS au arătat maxime caracteristice lantanului (La3d5/2, 3d5/2) și fluorului (F1s1/2) la energii de legătură de aproximativ 837, 851 și respectiv 685 eV și au evidențiat un strat subțire de La și Er oxidat de aproximativ 1 nm la suprafața nanocristalelor, ionii de Yb fiind legați în principal de ionii de fluor. Sub pompă cu lumină laser de 980 nm, s-a observat luminescența UC „verde” (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) și „roșie” (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) datorită ionilor Er<sup>3+</sup>. Odată cu creșterea temperaturii de calcinare s-a observat o creștere progresivă a luminescenței UC datorită reducerii efectelor de stingere a suprafeței și creșterii fracției de ioni Er legați de fluor implicați în procesul de luminescență UC.

Folosind aceeași metoda s-au preparat pulberi nanocristaline de CeF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> care după calcinare la 400°C au arătat formarea fazei nanocristaline de CeF<sub>3</sub>. Imaginile de microscopie SEM au arătat prezența nanoparticulelor de CeF<sub>3</sub> de ordinul a 10-15nm. În spectrele de luminescență se observă benzile tipice ionului Tb<sup>3+</sup> și asociate dezexcitațiilor de pe starea excitată <sup>5</sup>D<sup>4</sup> pe stările inferioare <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. Curbele de magnetizare înregistrate la temperatură joasă (5 K) și la temperatura camerei (280K) au arătat ca proba este paramagnetică. Acest comportament se datorează exclusiv prezenței în structură a ionului Ce<sup>3+</sup>, pământurile rare fiind în general substanțe paramagnetice. S-a observat o evoluție atipică a magnetizării în funcție de temperatură, datorată cel mai probabil clusterizării nanoparticulelor cu dimensiuni de până la 10 nm.

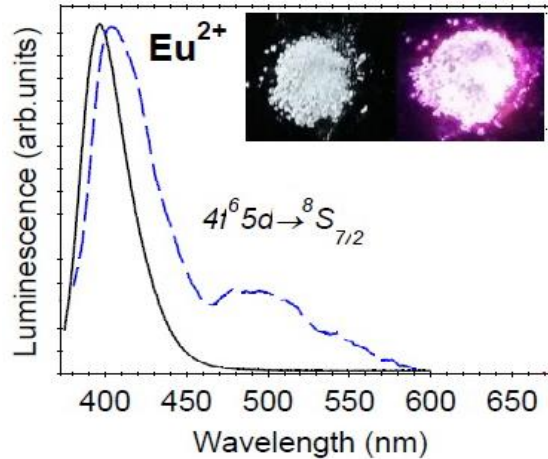
Pentru prepararea luminoforului **LiYF<sub>4</sub> dopat cu Yb<sup>3+</sup>(4%)/Er<sup>3+</sup>(1%)** sub formă de pulbere nanocristalină s-a folosit precipitarea simultană și locală a nanofluorurilor de LiF și YF<sub>3</sub>

în prezența solventului etilen glicol (în condiții obișnuite de atmosferă și temperatură) urmata de reacția în stare solidă dintre acestea la 450°C. Difractogramele înregistrate au aratat formarea fazei nanocristaline de LiYF<sub>4</sub> la temperaturi mai mari de 500°C. Din imaginile de microscopie SEM s-a observat formarea nanoparticulelor aglomerate de aprox. 100 nm. Sub pompare cu lumină laser de 980 nm, probele au prezentat luminescență UC „verde” (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) și „roșie” (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) datorită ionilor Er<sup>3+</sup>. În urma dopării cu Gd materialul prezintă proprietăți magnetice datorate momentelor magnetice ale ionilor Gd<sup>3+</sup> asociate celor 7 electroni neîmperecheați din sub-nivelele 4f interioare. (Fig. 2)



**Figure 2.** Spectrele de up-conversion (stânga) și curbele de magnetizare (dreapta)

Pentru prepararea **nanocristalelor BaCl<sub>2</sub> dopate cu Eu<sup>2+</sup>** s-a folosit metoda sol gel urmată de descompunerea (termoliza) xerogelului rezultat la temperatura de 400-500°C. Analiza Rietveld a indicat o ușoară distorsiune a celulei iar dopantul afectează numai ionii de clor de prim ordin, vecini de Ba<sup>2+</sup>. În spectrele de luminescență excitate cu UV sau X s-a observat o luminescență puternică la 402nm, asociată tranziției  $4f^6 5d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$  a ionului Eu<sup>2+</sup> (Figura 3).



**Figura 3.** Spectrele de luminescență înregistrate la excitare cu radiație UV (curba continuă) și X (curba punctată); in inset este prezentată proba în lumină naturală și la excitare cu UV.

Pentru analiza procesului de dopare cu Eu<sup>2+</sup> a nanocristalelor BaCl<sub>2</sub> s-a folosit spectroscopia RES în banda X și banda Q. Probele investigate fiind pulberi nanocristaline, majoritatea liniilor hiperfine nu pot fi distinse din cauza lărgirii liniei. Din simularea spectrelor s-au găsit parametrii: valoarea izotropă  $g_{iso} = 1.99517$ , constanta de cuplare izotropă hiperfină  $A_{iso} = 42.4$  MHz, cu parametru de desplicare de câmp zero  $B_{20} = 21$  MHz și  $B_{22} = -493$  MHz.